

超支化聚(胺-酯)的合成及其光固化性能研究*

寇会光 施文芳**

(中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

摘 要 采用甲基丙烯酸酐直接改性和先以丁二酸酐或邻苯二甲酸酐酯化再以甲基丙烯酸缩水甘油酯改性所得到的甲基丙烯酸酯化超支化聚(胺-酯)齐聚物在光引发剂存在时紫外光辐照下发生快速聚合反应;反应速率和双键转化率随超支化分子的结构不同而变化;高度交联的涂膜具有较好的热学性能。

关键词 光固化, 超支化聚合物, 动力学

涂料的辐射固化是当今涂料行业中发展最为迅速的技术之一,在工业发达的国家已经成为日益兴起的新技术产业.为了减少涂料对环境的污染,目前常采用的方法是发展水性涂料、粉末涂料以及光固化涂料.水性涂料在固化过程中需要加热以除去水分,能量消耗大,且往往留下针孔,影响涂膜的光洁度;粉末涂料的生产和施工都需要特殊设备,因而带来不便.与之相比,光固涂料由于在室温下快速固化,所以耗能低、效率高,可实现流水线作业,而更重要的是所形成的漆膜性能优异.光固涂料的性能决定于配方组分,齐聚物是涂料的基本成分.传统的重要光固齐聚物如环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、丙烯酸酯化聚酯(或聚酯)以及不饱和聚酯一般都具有较高的粘度,而且随其分子量提高迅速增大.因而常需加入单体,但其影响涂膜性能,而且对皮肤有刺激性.

超支化聚合物的独特的三维分子结构使其具有低粘度、高反应活性和良好的相溶性等优良性能^[1].丙烯酸酯改性的超支化分子作为光固涂料配方中的齐聚物,它还使固化膜的收缩率小,从而具有良好的基材附着性能^[2].本文采用不同的化合物和合成路线对羟端基的超支化聚(胺-酯)进行改性使其成为紫外光可固化的甲基丙烯酸酯齐聚物,以及通过 DSC、IR 和 TGA 测定研究其光聚合反应动力学和固化膜的热性能.

1 实验部分

1.1 材料及试剂

超支化聚(胺-酯)是由三羟甲基丙烷(TMP)、二乙醇胺(DEA)和丙烯酸甲酯(MA)作为原料采用“发散法”和“准一步法”合成^[3],其第二代和第

三代产品(HPAE-2 和 HPAE-3)的理想分子结构含有端羟基数分别为 12 和 24.

甲基丙烯酸酐和对羟基苯甲醚均为德国 Aldrich 公司产品;缩水甘油甲基丙烯酸酯(97%)(GMA)以及丁二酸酐和邻苯二甲酸酐分别由洛阳恒光化工有限公司和上海试剂二厂供应;光引发剂 Darocur1173(α, α -二甲基- α -羟基苯乙酮)为 Ciba 公司产品.以上试剂均为市售商品,未经纯化而直接使用.

1.2 测量方法

1.2.1 热性能 固化膜热失重采用 Shimadzu TG-50 测定,载气 N_2 的流量为 20 mL/min,程序控制升温速度为 10 K/min.

1.2.2 红外光谱 超支化聚(胺-酯)样品涂于 NaCl 棱晶形成薄膜,采用 Perkin-Elmer IR 测定其各个反应阶段产物红外光谱的变化.

1.2.3 C=C 双键值的测定 准确称取约 120 mg 的样品,用 10 mL 混合溶剂(375 mL 冰醋酸、67 mL CCl_4 、60 mL 甲醇、9 mL 稀硫酸(体积比为 1:5)、7 mL 10% 的 $HgCl_2$ 甲醇溶液)溶解,加入 3 mL KBr 和 $KBrO_3$ 的溶液和 0.4 mL 37% 的盐酸摇匀后,避光放置 30 min,然后加入 0.3 g 固体 KI,摇匀在暗处放置 5 min 后,用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定,接近终点时加入 1 mL 1% 淀粉溶液,继续滴定至兰色褪去即为终点.按同样的方法做空白滴定.

1.2.4 动力学测试 DSC 法——采用改装的 CDR-1 型差动热分析仪,以一支 250 W 中压汞灯作为光源,汞灯置于石英夹套内,以光闸控制光源的开关,夹套通冷凝水以除去汞灯所发出的热量,仪器用锡的熔融热校正,在其凹槽内放入准确称重的样品约 6 mg,并记录其各个光固化时间的热

效应.测定温度为 26°C ,光强为 $0.48\text{mW}/\text{cm}^2$,量程为 $0.021\text{J}/\text{s}$,其 DSC 曲线的峰面积用 Origin4.1 软件积分得到.

1.3 样品制备与固化

改性后的三种不同结构的超支化聚(胺-酯)样品在 50°C 下分别加入光引发剂 Darocur 1173 (3wt%),搅拌均匀后直接置于 DSC 仪的样品盘内,以 250W 中压汞灯辐照固化;或者在玻璃板/聚四氟乙烯上涂成大约 0.1mm 厚的薄膜,以 1000W 的高压汞灯 Philips HPM-15 照射(N_2 保护)辐照完成固化.

2 结果与讨论

2.1 光固超支化聚(胺-酯)的合成

2.1.1 甲基丙烯酸酐改性 在四颈瓶中准确称取第二代羟端基超支化聚(胺-酯)(HPAE-2),加入 2% 的对羟基苯甲醚作为阻聚剂,在磁力搅拌器搅拌下缓慢滴加甲基丙烯酸酐(与羟基的摩尔比为 1:1),在氮气保护和室温下回流;采用 $0.5\text{mol}/\text{L}$ 标准 KOH 溶液滴定其酸值,反应直到酸值降至开始反应时的一半时停止.然后将此反应混合物用 CH_2Cl_2 溶解,加入适量 KOH 中和至中性,用分液漏斗分离,取其下层,加入无水 MgSO_4 吸水,最后在此反应产物中加入适量的阻聚剂,于 70°C 下减压抽去溶剂,即得到具有甲基丙烯酸酯双键端接的第二代超支化聚(胺-酯)(HPAE-2-MAA),理论上含有 12 个双键.

2.1.2 邻苯二甲酸酐和缩水甘油丙烯酸酯改性 在四颈瓶中准确称取第二代羟端基超支化聚(胺-酯)(HPAE-2),以四氢呋喃作为溶剂,加入邻苯二甲酸酐(与羟基的摩尔比为 1:1),在磁力搅拌器搅拌和氮气保护下于 60°C 回流,采用 $0.5\text{mol}/\text{L}$ 标准 KOH 溶液滴定其酸值,反应直到酸值降至开始反应时的一半时停止;减压抽去四氢呋喃,改为用 N,N -二甲基甲酰胺为溶剂,加入 2.5% 的 N,N -二甲基苯胺为催化剂,在搅拌下缓慢滴加缩水甘油甲基丙烯酸酯(与邻苯二甲酸酐的摩尔比为 1:1), 80°C 下回流,直至酸值降到小于 $10\text{mgKOH}/\text{g}$,即得到甲基丙烯酸酯双键端接的第二代超支化聚(胺-酯)(HPAE-2-PA).

2.1.3 丁二酸酐和缩水甘油丙烯酸酯改性 将 2.1.2 中的邻苯二甲酸酐改为丁二酸酐重复其反应过程,即可得甲基丙烯酸酯双键端接的第二代超支化聚(胺-酯)(HPAE-2-SA),其红外光谱如图

1 所示.以同样的合成方法可得到甲基丙烯酸酯双键端接的第三代超支化聚(胺-酯)(HPAE-3-SA),理论上含有 24 个甲基丙烯酸酯端基双键(图 2).分子结构的计算机模拟如图 3 所示.

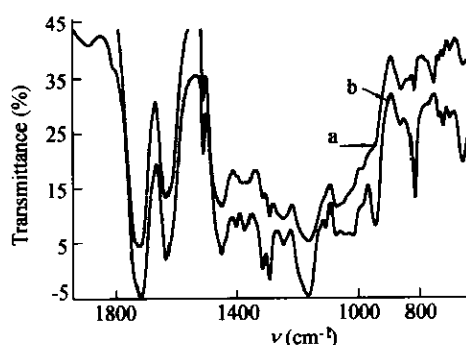


Fig. 1 The IR spectra of HPAE-2-MAA before and after UV irradiation

a) 8 s; b) 0 s irradiation

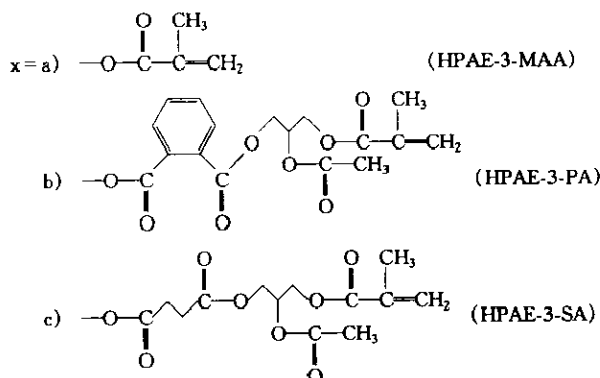
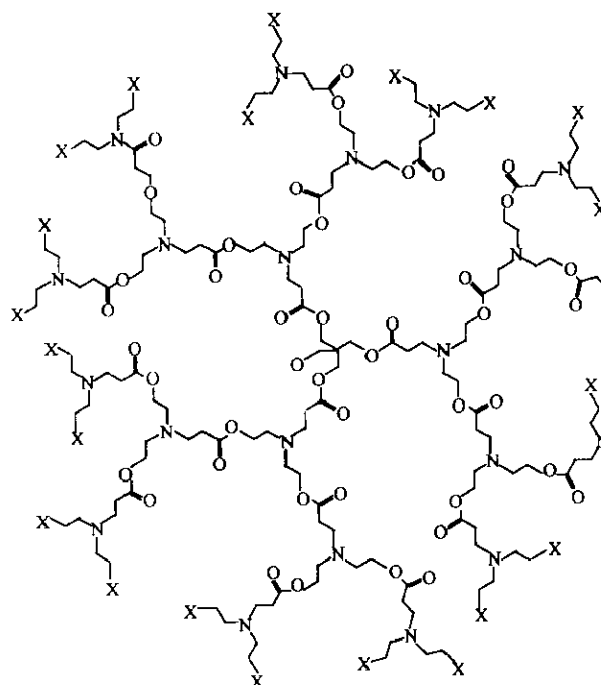


Fig. 2 Ideal formula of modified-methacrylate HPAE-3

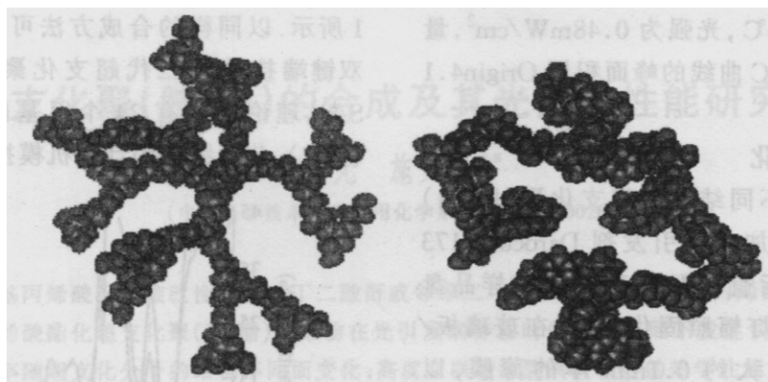


Fig. 3 Computer simulations of HPAE-3-SA and linear epoxy acrylate formula

2.2 光固化动力学的研究

2.2.1 DSC 法 DSC 法的主要依据为反应进行的程度与反应过程中放出的热量成正比,即把样品和参比物严格控制的程序温度中测定其输入功率差与温度的关系,如果已知参比物的熔融热,则可以求出样品的热效应与反应程度的关系,从而可以获得其动力学曲线^[4]. 聚合反应速率可由以下公式来表示:

$$R_p = d\alpha/dt = d(H/H_\infty)/dt = \frac{1}{H_\infty} \times dH/dt$$

t 时刻的转化率可表示为:

$$\alpha = \Delta H_t / H_\infty$$

其中 ΔH_t 为反应开始至 t 时刻反应的反应热, H_∞ 为转化率为 100% 时总的反应热. 它可以由反应无限长时间来得到,也可以用体系的碳碳双键的含量 (mmol/g 样品) 来计算. 各种样品中的双键的测量所得的数据如表 1 所示,由表可见,实测值均小于理论值,可能由于在长时间反应过程中加入单体的损失所致.

Table 1 C=C content in the samples (mmol/g)

Sample	Theoretical	Experimental	E/T
HPAE-2-MAA	5.04	4.54	0.90
HPAE-2-PA	2.16	1.86	0.86
HPAE-2-SA	2.40	2.16	0.90
HPAE-3-SA	2.30	2.15	0.94

比较以不同方法改性端羟基超支化聚(胺-酯)所得产物的反应速率和双键转化率的结果表明,直接以甲基丙烯酸酐改性所得齐聚物 HPAE-2-MAA 的反应速率大大高于先用饱和酸酐(丁二酸酐和邻苯二甲酸酐)酯化,再与缩水甘油甲基丙烯酸酯反应所得齐聚物 HPAE-2-SA 和 HPAE-2-PA,而且最早到达最大反应速率(如图 4 所示). 这

是由于前者具有较高的双键密度(见表 1)和较少的空间位阻使其甲基丙烯酸酯双键官能团的反应活性较高,并且其较低的粘度也使分子链活动性增大. 与 HPAE-2-PA 相比 HPAE-2-SA 具有略高的反应速率,并提前达到最高反应速率. 不难解释,这正是由于分子链中苯环的存在使 HPAE-2-PA 的空间位阻较 HPAE-2-SA 稍大,以及 HPAE-2-SA 具有稍高的双键密度所致. 比较三者产物的不饱和双键转化率则得到相反的结果,这是因为 HPAE-2-MAA 的较高的双键密度大大提高了其起始反应速率,迅速形成较高交联密度的聚合物网络,从而使大分子链活动性受阻,导致部分长链自由基难于扩散发生交联反应,使最终双键转化率较低.

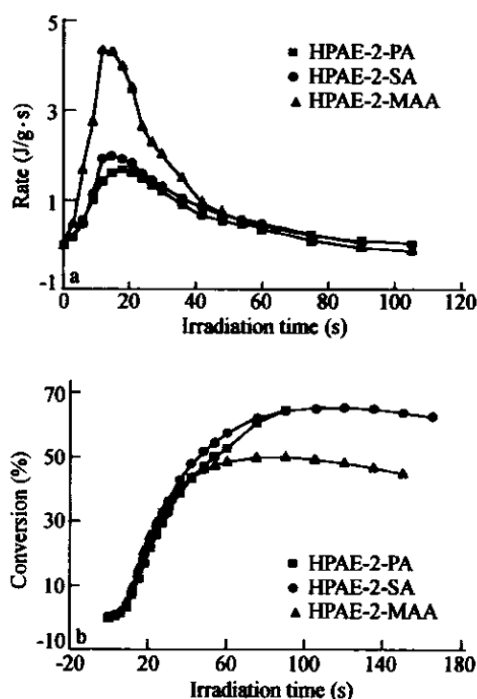


Fig. 4 Reaction rate and unsaturation conversion of polymer with different molecular structures
3wt% D-1173, 250W UV lamp, DSC measurements

对于第二、第三繁衍代的端羟基超支化聚(胺-酯)先以丁二酸酐再用缩水甘油甲基丙烯酸酯进行改性生成胺基超支化甲基丙烯酸酯 HPAE-2-SA 和 HPAE-3-SA, 后者相比前者端基双键数成倍增加, 从 12 提高到 24, 但同时分子量也约成倍增加, 所以其双键密度基本相同. 随着分子端基双键数目增加, 其反应速率应随之提高. 但是, 采用 DSC 法测定其反应速率所得结果(图 5)相反, 经过二次繁衍的甲基丙烯酸酯超支化齐聚体比经三次繁衍的具有较高反应速率. 这可以解释为当两者的双键密度和官能团的反应性相同时, 体系的粘度起到了决定性的作用. 三次繁衍的甲基丙烯酸酯超支化齐聚体具有略高的粘度, 使双键难于活动, 造成了反应速率的下降. 而从不饱和双键的转化率比较来看(图 5), 其结果恰恰相反. 不同繁衍次数的甲基丙烯酸酯超支化齐聚物的不饱和基团以完全相同的趋势到达最高转化率, 但经三次繁衍的齐聚体的转化率高于经二次繁衍的齐聚体, 这是由于虽然两者的起始双键密度基本相同, 但三次繁衍齐聚体的较高的起始粘度使大分子自由基扩散受阻, 不容易发生双基终止反应, 导致其转化率较高.

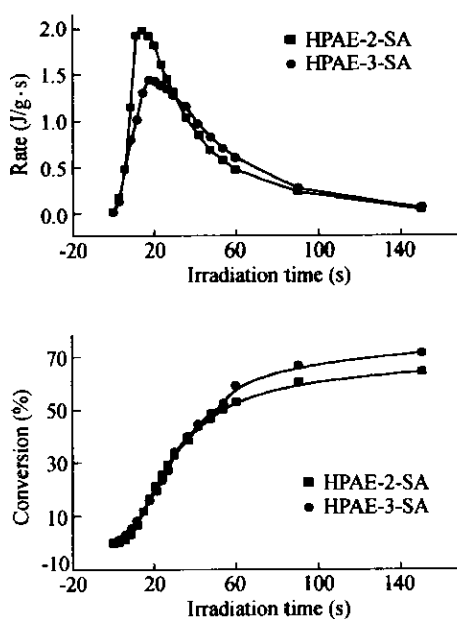


Fig. 5 Reaction rate and unsaturation conversion of the 2nd and 3rd generation hyperbranched polymer 3wt% D-1173, 250W UV lamp, DSC measurements

2.2.2 IR 法 红外测试法是利用实验检测样品的红外光谱的变化来研究反应进程的一种手段.

对于紫外固化来说, 即检测样品在紫外光的辐射下, 参加反应的官能团的红外光谱特征峰的面积的变化, 从而表征反应动力学^[5-7]. 在本实验中反应前丙烯酸酯双键的 C—H 的弯曲振动吸收峰在 815cm^{-1} 处峰面积为 A_0 , 反应 t 时刻以后其为 A_t , 则 t 时刻的转化率为 $(1 - A_t/A_0) \times 100\%$. 以在 1719cm^{-1} 处 C=O 峰面积作为参比, 消除仪器和样品用量对其结果的影响, 即可以 $A_{\text{C=C}}/A_{\text{C=O}}$ 的值作为衡量反应程度的标准(见图 2). 由图 2 可见, 用 1000W 高压汞灯辐照后, 不饱和双键在 815cm^{-1} 处透射率迅速减少. 通过不同辐照时间的转化率测试, 得到了光聚合反应动力学曲线, 如图 6 所示. 样品经 2s 辐照后, 双键转化率超过 70%, 且到达反应“平台”; 如果进一步辐照, 则经历缓慢提高的过程; 当辐照 8s 以后, 转化率可达 85% 以上. 在用 DSC 法测定双键转化率实验中, 以 250W 中压汞灯辐照样品 20s 时可达 65%. 这都说明了甲基丙烯酸酯改性的超支化聚(胺-酯)在紫外辐照下, 可以快速固化, 且其双键转化率达到使用价值.

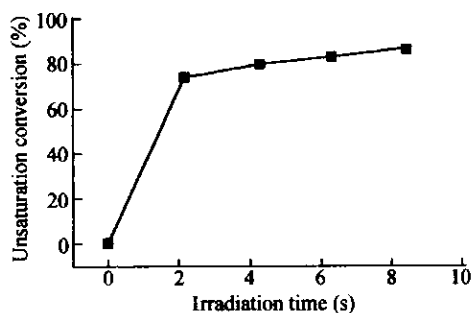


Fig. 6 Unsaturation conversion by FTIR initiated by 3wt% D-1173 under 1000W UV lamp

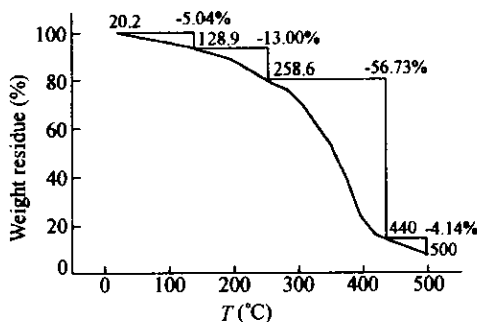


Fig. 7 Thermogravimetric analysis of UV cured HPAE-2-SA film

2.3 热性能

从热失重分析结果(图 7)可见,通过丁二酸酐酯化再进行甲基丙烯酸化改性所得的超支化聚(胺-酯)涂膜具有较好的热稳定性,其 TGA 曲线呈抛物下落线形状。

甲基丙烯酸化超支化聚(胺-酯)在光引发剂

存在时紫外辐照下能够快速固化。双键转化率在 2s 内即可达到 70% 以上,8s 后可达 85%;通过对其反应热的变化测得的反应速率的比较,用甲基丙烯酸酐直接改性的齐聚体具有最高的聚合速率;高度交联的超支化齐聚体具有较好的热稳定性。

REFERENCES

- 1 Kim Y H, Webster O W. *Macromolecules*. 1992, 25: 5561~5568
- 2 Shi W F, Ranby B. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59(12): 1937~1944
- 3 Lu Yu(陆玉), Lin De(林德), Wei Huanyu(魏焕郁), Shi Wenfang(施文芳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (4): 411~414
- 4 Zhang L P, Chen Y L. Kinetic study of the photoinitiated copolymerization of vinyl ether and maleate systems. In: *Proceedings of Chinese Conference on Polymer*. Shanghai, 1999. A205~206
- 5 Buadley G, Davidsin R S, Mouillat G J, Turner P J. *J Photochem and Photobio, A: Chemistry*, 1996, 100: 109~118
- 6 Nelson E W, Scranton A B. *J Polym Sci: Chem Ed*, 1996, 34: 403~412
- 7 Decker C, Morel F, Jonsson S C, Hoyle C. *Polym Mater Sci Eng*, 1996, 75: 198~204

STUDY OF PHOTOPOLYMERIZATION CHARACTERISTICS OF HYPERBRANCHED METHACRYLATED POLY(AMINE-ESTER)S

KOU Huiguang, SHI Wenfang

(*Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract The hyperbranched methacrylated poly(amine-ester) oligomers synthesized from *N,N*-diethylol-3-amine methylpropionate and 1,1,1-trimethylolpropane as an "initiator core", building hyperbranched arms, end-capped glycidyl methacrylate and methacrylic anhydride, respectively, are very reactive compounds which undergo fast polymerization by a radical mechanism at the presence of a photofragmenting initiator under UV irradiation. The unsaturation conversion reaches to 70% in 2 s irradiation and then to 85% in 8 s irradiation with 1kW UV lamp HPM 15 from Philips at the distance of 100 mm from the sample measured by FT-IR. However, 65% of the unsaturation conversion is obtained in 20 s irradiation with 250W UV medium pressure lamp measured by Photo-DSC. A kinetic study of the UV-induced curing of the hyperbranched poly(amine-ester)s by evaluating the reaction rate and unsaturation conversion with Photo-DSC has shown that methacrylic anhydride-modified oligomer without monomer added has much higher photocuring speed and lower unsaturation conversion than that modified by glycidyl methacrylate. The higher thermal properties of UV cured oligomer films with higher unsaturation conversion have been obtained measured by TGA. The hyperbranched methacrylated poly(amine-ester) prepolymers are very competitive with traditional linear ones used in radiation curable coatings, inks and adhesives.

Key words Hyperbranched polymer, UV curing, Kinetics